———— ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ ——

УДК 543.42.062

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ БЕЗЭТАЛОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО СОСТАВА СМЕСЕЙ ВЕЩЕСТВ МЕТОДАМИ МНОГОМЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ. ТЕОРИЯ И КОМПЬЮТЕРНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ

© 2019 г. Л. А. Грибов^{1,} *, В. И. Баранов¹, И. В. Михайлов¹

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук 119991 Россия, Москва, ул. Косыгина, 19 *E-mail: l_gribov@mail.ru Поступила в редакцию 20.03.2017 г. После доработки 19.09.2018 г.

Принята к публикации 19.09.2018 г.

Сформулирована постановка самой общей задачи определения концентрационного состава смесей веществ и продуктов химических превращений по данным многомерной спектроскопии в условиях изменяющихся во времени спектров и концентраций компонентов. Показано, что только сочетание методов теоретической спектроскопии, техники измерений и математических методов позволяет, в принципе, решать такие задачи, причем даже для случая одиночного измерения. Перспективный и единственный путь — применение безэталонных методов спектрального анализа. Способы и алгоритмы решения задачи разработаны. Большая серия модельных расчетов, отвечающих реальным молекулярным структурам и экспериментально наблюдаемым их фотохимическим превращениям, показала работоспособность предлагаемого подхода. Решение задачи сходится к точным значениям, а получаемые значения концентраций устойчивы к возможным погрешностям задания исходных спектральных данных. Степень достоверности определяется вычисляемой величиной дисперсии, которая может служить критерием корректности исходной гипотезы о качественном составе многокомпонентной смеси.

Ключевые слова: многомерная спектроскопия, спектральный анализ, определение концентрационного состава смесей, безэталонный подход.

DOI: 10.1134/S004445021903006X

Общеизвестно, что количественный элементный спектральный анализ целиком базируется на образцах стандартного состава (**OCC**), иных образцах сравнения, отсутствие которых делает сам анализ нереальным.

При определении молекул, за исключением очень небольшого числа простейших стандартных задач, приходится встречаться с ситуацией, когда градуировка по ОСС неосуществима в принципе. В самом деле, уже при контроле загрязнений вод и атмосферы промышленных зон химических предприятий нормируется порядка 700 приоритетных загрязнителей, количество которых постоянно увеличивается. Ясно, что обеспечить определение такого числа загрязнителей ОСС практически невозможно. Всего сейчас известно более 15 млн индивидуальных молекул. Значит, надо либо вообще отказаться от надежды на количественный молекулярный спектральный анализ объектов окружающей среды, либо искать какой-то принципиально новый путь.

Одной из центральных в аналитической спектроскопической практике является проблема определения концентрационного состава сложных смесей органических соединений как в стационарных условиях, так и в переменных во времени условиях. Методы молекулярной спектроскопии занимают основное место в ее решении. Сложность решения этой проблемы связана с тем, что, как правило, измерить можно только совокупное воздействие на прибор всех компонентов смеси, но не отдельно каждого соединения. Конечно, при использовании приборов очень высокого разрешения можно получить тонкоструктурный спектр смеси и выделить спектры каждого компонента. Такой эксперимент является очень дорогим, в известной степени уникальным, и неприменим в массовом порядке, поэтому опорным при постановке и решении задачи анализа является спектр суммы компонентов с перекрывающимися полосами.

Экспериментальные оптические спектры представляют либо в виде кривых на плоскости, либо в форме поверхностей – трехмерные спектры. К последним относятся, например, спектры флеш-фотолиза [1-3], синхронные [4-6]. Ситуация осложняется, если концентрации компонентов смеси, а следовательно, и спектральные проявления меняются во времени в результате химических превращений, например, фотохимические реакции [7-9]. Трехмерные спектры регистрируют не в форме кривых в координатах "оптическая плотность-волновое число" (поглощение) или "интенсивность излучения-волновое число" (люминесценция), а в форме поверхностей, например, в координатах "интенсивность-волновое число возбуждающей линии-волновое число излучения" (для синхронных спектров) или "интенсивность излучения-волновое число-время" (для спектров флеш-фотолиза, фотохимических).

Все это в дополнение к сказанному выше радикально усложняет решение задачи о количественном молекулярном спектральном анализе на основе использования ОСС, делая ее практически неразрешимой.

Обратим внимание на один важный вопрос, который заключается в том, как решить спектральную задачу о концентрационном составе смеси, располагая данными единственного (однократного) эксперимента. В последние годы активно развиваются и используются хемометрические методы [10-15], в том числе алгоритмы декомпозиции спектров [16–21]. Многие из них входят в состав доступных сервисных программ, причем не только специализированных (The Unscrambler, Eigenvector Research, Umetrics), но и общего назначения (SPSS Statistics). Однако хемометрические методы не могут быть применены при однократных измерениях, предполагают наличие "окон" (участков, где перекрыванием спектров отдельных компонентов можно пренебречь), не содержат сведений об абсолютных концентрациях и позволяют оценить только погрешность прогноза градуировочной модели (в виде величины RMSEP), но не достоверность окончательного результата анализа. Необходимо не только представить суммарный сигнал в виде суммы спектров компонентов, но и найти концентрации составляющих, причем не относительные, а в абсолютной шкале, т.е. количество молекул каждого сорта в анализируемой пробе. Принятые в хемометрике методы здесь бессильны. В случае многократного эксперимента (например, зависимость спектра от времени при протекании химических реакций) необходимым условием получения решения является использование "обучающего" эксперимента, т.е. мы снова приходим к необходимости использования спектральных эталонов (ОСС).

Новый подход (безэталонный) заключается в замене материальных эталонов или ОСС математическими, создаваемыми с помощью расчетов интенсивностей полос и линий в спектрах разного типа. Такая идея применительно к спектроскопии впервые была высказана в работах [22, 23], выполненных в ГЕОХИ РАН, и получила свое развитие в монографии [24].

Ключевым моментом при таком подходе является замена натурных эталонов математическими, в качестве которых выступают расчетные спектры. Универсальность компьютерно-синтезированных спектров индивидуальных компонентов позволяет снять внутреннее противоречие между универсальностью оптической молекулярной спектроскопии с присущей ей приборной базой и неуниверсальностью методов количественного анализа. Степень универсальности расчетных возможностей общей физической теории строения и свойств молекул в настоящее время практически не уступает приборной и даже превосходит ее, а соответствующие вычислительные методы и программы для ряда типов спектров уже сейчас позволяют получить компьютерные спектральные кривые, достаточно близкие к экспериментальным [22, 25-27]. Появилась возможность расчета динамических (изменяющихся во времени) спектров сложных молекул с учетом их химических, в том числе и фотохимических, превращений [28–31], что создает перспективу активного возвращения в аналитические лаборатории фотоаналитических подходов [32, 33].

Проиллюстрируем развитый подход безэталонного молекулярного количественного анализа на основе наиболее сложной задачи — определения концентрационного состава смесей веществ и продуктов химических превращений с использованием методов многомерной спектроскопии.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим задачу определения концентрационного состава смеси веществ в условиях протекания фотохимических превращений молекул с образованием новых, отсутствовавших в исходном веществе, продуктов. Фотохимический спектральный эксперимент является наиболее сложным, многомерным, с временным изменением состава смеси и концентраций компонентов. Именно этим обусловлен его выбор в качестве примера.

Будем опираться на спектральные данные – спектры смеси (S_{Σ}) и ее компонентов (S_k), где k = 1, 2, ..., K; K – число компонентов. Соотношение регистрируемого спектра смеси и спектров компонентов в хорошем приближении выражает-ся равенством:

$$S_{\Sigma}(t) \approx \sum_{k=1}^{K} c_k(t) S_k(t), \qquad (1)$$

где учтено, что концентрации компонентов c_k и спектральные данные в условиях фотохимических превращений меняются со временем. Для компактности записи в выражении (1) спектральные данные представлены в матричной форме. Решение задачи (1) заключается в определении искомых концентраций ск по заданным спектральным данным. Задача об определении величин *с*_{*k*} является частным случаем обратных задач и ее решение единственно, в принципе, только тогда, когда хотя бы приближенно известны спектры (отвечающие им матрицы) компонентов S_{k} (приведенные, например, к молярным концентрациям) и можно применить метод регуляризации [34], или имеется возможность варьировать эти спектры с помощью изменения соответствующих параметров. Теория такую возможность предоставляет.

Подчеркнем принципиальную особенность формулируемой задачи, возникающую уже на этапе ее постановки. Выражение (1) носит приближенный характер, поскольку всегда есть погрешность используемых спектральных данных S_{Σ} и S_k (погрешность эксперимента и/или теории), включая и не учитываемый шум или фон, так как его невозможно выделить. Следовательно, исходные данные носят характер нечетко заданных множеств. Задача определения концентраций принципиально усложняется в этом случае и состоит в том, как при ее нечетком задании найти четкий ответ и определить степень достоверности получаемого решения. Только тогда, когда установлена степень его достоверности, результат анализа имеет смысл. Такое решение может быть получено с помощью соответствующих развитых методов. Наиболее полно информация о качестве анализа характеризуется гистограммами распределения значений определяемых величин. В работе [35] впервые был указан метод решения соответствующих задач в молекулярной спектроскопии. Гистограммы распределения значений искомых величин могут быть получены нетрадиционными методами многомерного статистического анализа, в частности, широко распространенным сейчас методом бутстрепа [36]. Тем самым определяются не только наиболее вероятные значения концентраций, но и их возможный разброс, связанный с нечетко заданными спектральными данными.

В рассматриваемом безэталонном подходе S_{Σ} — экспериментально зарегистрированный спектр анализируемой смеси, а в качестве опорных спектров компонентов S_k принимаются теоретически определенные спектры (рассчитанные с помощью развитых методов спектральной теории).

Возможность применения такого подхода для рассматриваемого случая фотохимических превращений молекул определяется достаточно высоким качеством (предсказательной способностью) развитой теории фотохимических процессов. Для иллюстрации этого приведем в табл. 1 результаты предсказательных расчетов квантовых выходов реакций, относящихся к химически разным типам [37]. Видно, что обеспечивается количественное прогнозирование квантовых выходов реакций на хорошем уровне согласия с имеющимися экспериментальными данными. Для реально наблюдаемых реакций с квантовыми выходами в пределах 0.01-1 отклонение прогнозируемых значений от экспериментальных составило 10-50%. В тех случаях, когда по экспериментальным данным реакции не идут, рассчитанные значения квантовых выходов также оказываются пренебрежимо малыми – менее 10⁻⁶. Верно предсказывается и соотношение величин квантовых выходов рассмотренных фотопревращений молекул, включая и случай аналогичных фотохимических процессов со значительно (на порядки величин) различающимися значениями квантовых выходов.

Таким образом, для всех возможных молекулярных компонентов в анализируемой смеси (изначально присутствующих и возникающих в результате фотохимических реакций структурных превращений), известных при постановке аналитической задачи или выдвинутых в качестве исходной гипотезы (отметим, всегда необходимой при решении обратных задач), их базовые спектры $S_k(t)$, отвечающие конкретным условиям спектрального эксперимента, могут быть определены теоретически с достаточно высокой степенью точности. Именно это обеспечивает возможность безэталонного анализа смеси.

Хотя таких данных еще немного, нет большой статистики и нельзя говорить, что разработан стандартный метод, но уже эти результаты позволяют с большой долей уверенности говорить, что такие методы появятся в скором будущем и обеспечат возможность проведения массовых расчетов. Поэтому использование фотохимических данных в качестве иллюстрации работоспособности метода вполне корректно.

Решение рассматриваемой обратной задачи можно проводить, выдвигая соответствующие гипотезы и проверяя их. Важнейшим моментом является наличие критериев, позволяющих оценивать (отвергать или принимать) гипотезы или сравнивать их между собой (см. ниже). Понятно, что на все неизвестные величины должны быть наложены ограничения, иначе количество возможных гипотез может быть бесконечно большим. Прежде всего, должен быть обозначен круг веществ, которые предположительно могут присутствовать в исследуемой смеси. Тогда возможен

Реакция	ϕ_{exp}	ϕ_{calc}	δφ
о-Ксилол → м-ксилол	0.013	0.012	6
м-Ксилол → о-ксилол	0.006	0.009	50
<i>м</i> -Ксилол \rightarrow <i>n</i> -ксилол	0.024	0.021	12
<i>о</i> -Диэтилбензол → <i>м</i> -диэтилбензол	0.03	0.032	6
2,4-Диметил-пентадиен-1,3 — триметилциклобутен	0	10^{-15}	
2,3-Диметил-бутадиен-1,3 → диметилциклобутен	0.12	0.13	8
Пентадиен-1,3 → 3-метилциклобутен	0.03	0.036	20
<i>цис</i> -Бутадиен-1,3 → циклобутен	0.03	0.045	50
2-Метил-бутадиен-1,3 → 1-метилциклобутен	0.09	0.072	20
1-Метокси-бутадиен-1,3 → метоксициклобутен	0	10^{-6}	
Циклопропилкарбоксальдегид — 2-бутеналь	0.35	0.18	49
Циклопропилэтанон — 3-пентенон-2	0.3	0.28	8

Таблица 1. Вычисленные (ϕ_{calc}), экспериментальные (ϕ_{exp} , [7]) значения квантовых выходов реакций и отклонение расчета от эксперимента $\delta \phi = (|\phi_{calc} - \phi_{exp}|/\phi_{exp}) \times 100\%$

перебор разных сочетаний кандидатов на роль компонентов. Проверка каждой такой гипотезы сводится к частному случаю обратной задачи в виде нахождения *неизвестных* концентраций *известного* (предполагаемого) числа *известных* (предполагаемых) компонентов по спектру смеси. При формулировании гипотезы о возможном составе смеси используется опыт исследователя, его знание природы исследуемого эксперимента и результаты анализа имеющихся спектральных данных как для смеси, так и для предполагаемых компонентов.

Способы решения задачи определения концентрационного состава смеси веществ разработаны [35, 38–43]. Не будем останавливаться на них, а обратимся к иллюстрирующим работоспособность подхода модельным расчетам.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛЬНЫХ РАСЧЕТОВ

Задача безэталонного анализа может быть поставлена и решена в общем случае смеси *неизвестного* числа *неизвестных* молекул. Для наглядности при иллюстрации работоспособности подхода ограничимся более узкой задачей анализа смеси *неизвестной* комбинации *известных* молекулярных структур и будем также полагать, что протекающие в смеси веществ фотопревращения являются реакциями изомеризации.

Проведена большая серия модельных расчетов, отвечающих реальным молекулярным структурам и экспериментально наблюдаемым их фотохимическим превращениям. Рассмотрим в качестве примера модельную (математически представленную) смесь четырех компонентов: 1 – 2-метил-бутадиен-1,3; 2 – 1-метилциклобутен; 3 – пентадиен-1,3; 4 – 3-метилциклобутен, концентрации которых меняются со временем, причем выбраны молекулярные компоненты смеси с перекрывающимися спектрами. Взаимо-превращения компонентов имеют вид: $1 \leftrightarrow 2$ и $3 \leftrightarrow 4$.

Вследствие всегда присутствующих экспериментальных и теоретических "погрешностей", обусловленных особенностями проведения эксперимента, выбором теоретических моделей молекул, сформулированной исходной гипотезой о предполагаемом составе смеси и другими факторами, система уравнений (1) является несовместной (приближенной). С целью учета таких "погрешностей" проведена серия модельных расчетов, в которых в качестве анализируемого спектра смеси S_{Σ} брали "точный" теоретически опреде-

ленный суммарный спектр S_{Σ}^{ex} со случайным образом заданной "шумовой" добавкой ΔS_{Σ} в пределах выбранной величины δ_{S} , энергетически ха-

рактеризующей долю шума: $S_{\Sigma} = S_{\Sigma}^{ex} + \Delta S_{\Sigma}$, $\delta_{S} = \left(\left\| \Delta S_{\Sigma} \right\| / \left\| S_{\Sigma}^{ex} \right\| \right) \cdot 100\%$, где $\left\| S_{\Sigma}^{ex} \right\|$ и $\left\| \Delta S_{\Sigma} \right\|$ определяют площадь под спектральной кривой, т.е. интегральную интенсивность спектра. Следовательно, δ_{s} показывает соотношение полных энергий спектра и "шума"; она может быть и больше 100%, если по суммарной энергии "шум" превышает полезный спектральный сигнал. Подчеркнем, что эта "шумовая" добавка ΔS_Σ моделирует возможные (всегда присутствующие) погрешности не только спектральной теории и эксперимента, но и выдвинутой исходной гипотезы о предполагаемом составе анализируемой смеси. Функциональная зависимость шума ΔS_{Σ} , т.е. его структура по частоте, варьировалась в широком диапазоне путем задания случайным образом параметров, его определяющих.



Рис. 1. Пример зависимости погрешности в определении концентраций δс от величины "шума" δ₅.

Прежде всего отметим, что важными факторами, обеспечивающими возможность решения любой обратной задачи, в частности, и задачи (1) по определению концентраций компонентов смеси, является *сходимость* к точному решению и *устойчивость решения* при наличии погрешностей в задании исходных данных.

Результаты модельных расчетов показали, что решение задачи (1) сходится к точному (даже при тождественных по колебательной структуре электронных спектрах компонентов); его погрешность определяется только точностью вычислительных процедур на компьютере. Следовательно, можно анализировать смеси очень близких по спектральным свойствам компонентов (например, *цис-транс*-изомеров, что уже отмечалось ранее [44, 45]).

Степень устойчивости характеризуется величиной относительного отклонения δc_k получаемых концентраций c_k^{ap} от точных c_k^{ex} ($\delta c_k = |c_k^{ap} - c_k^{ex}|/c_k^{ex}$) при заданных относительных погрешностях спектров (δS_{Σ} и δS). Решение устойчиво, если относительные отклонения δc_k адекватны величинам δS_{Σ} , δS и не возникает его расходимость с увеличением погрешностей теории и эксперимента. В строгой математической формулировке:

$$\|\delta c\| \le M \|\delta S_{\Sigma}\|,\tag{2}$$

где M — постоянная, не зависящая от правых частей (δS_{Σ}). Результаты расчетов показали, что во всех случаях зависимость погрешности в определении концентраций $\|\delta c\|$ от величины "шума" $\|\delta S_{\Sigma}\|$ вплоть до очень высоких значений $\|\delta S_{\Sigma}\|$, превышающих по энергии полезный сигнал более чем в 5 раз, носит линейный характер, т.е. всегда можно определить некоторую постоянную величину M, не зависящую от $\|\delta S_{\Sigma}\|$, при которой выполняется условие устойчивости (2) решения системы уравнений (1). Угол наклона соответствующих кривых ($\|\delta c\| = f(\|\delta S_{\Sigma}\|)$) меньше 45°, т.е. погрешности определения концентраций компонентов смесей не превышают величины погрешности спектральных данных. Характерный пример (для компонента 1 смеси) такой зависимости для относительных величин концентраций бс и доли "шума" б_s приведен на рис. 1. Во всех выполненных расчетах при варьировании уровня "шума" в достаточно широких, типичных для погрешностей эксперимента и теории пределах (до 50%) средние погрешности определения концентраций изменялись в меньшем диапазоне (до 40%). Причем сложность временного развития процесса фотопревращения и увеличение числа компонентов в смеси не влияют на полученные характеристики устойчивости решения задачи.

Таким образом, необходимые для решения сформулированной обратной задачи молекулярного спектрального анализа условия сходимости и устойчивости выполнены.

На рис. 2 показаны полученные в результате решения задачи временные зависимости концентраций рассматриваемой смеси из четырех компонентов (1, 2, 3, 4) с указанием погрешностей, обусловленных разнообразием возможной структуры "шума". Значения концентраций в начальный момент времени (t = 0) принимали равными $c_{10} = 0.6, c_{20} = 0.1, c_{30} = 0.3$ и $c_{40} = 0$. Структура "шума" (при фиксированном заданном его уровне $\delta_{s} = 30\%$) варьировалась случайным образом в очень широких пределах путем изменения задающих ее параметров. Число использованных в данном случае вариантов формы "шума" (число испытаний) составило 10⁶. Штриховыми линиями на рис. 2 показаны "точные" решения, отвечающие отсутствию "шума" ($\delta_s = 0$). Хорошо видно, что приближенные решения согласуются с "точными" в пределах введенной погрешности.

Для каждого момента времени можно получить не только набор значений концентраций



Рис. 2. Временные зависимости концентраций компонентов 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4) смеси. $\tau_{\rm R} = \max(\tau_{\rm R}^{\rm I}, \tau_{\rm R}^{\rm II})$ – значение времени протекания фотохимических реакций 1 \leftrightarrow 2 ($\tau_{\rm R}^{\rm I}$) и 3 \leftrightarrow 4 ($\tau_{\rm R}^{\rm I}$). Штриховыми линиями показаны "точные" решения, отвечающие отсутствию шума ($\delta_S = 0$).

компонентов, но и построить гистограмму распределения их значений. Огибающие гистограмм для разных моментов времени образуют поверхность. Пример такой поверхности приведен на рис. 3. Максимумы гистограмм соответствуют наиболее вероятным значениям концентраций, а полуширина в каждый момент времени характеризует погрешность полученного решения. Построение таких поверхностей позволяет оценить степень достоверности результатов анализа. Так, например, в данном случае дисперсия (для уровня значений концентраций с вероятностью не менее 95%) составила порядка 20%, что характеризует высокую степень надежности полученных результатов анализа.

Кроме многомерных поверхностей гистограмм, критерием корректности исходной гипотезы о качественном составе многокомпонентной смеси может служить такая "интегральная" характеристика, как дисперсия на единицу веса D получаемого с помощью метода наименьших квадратов приближенного решения о концентрациях компонентов смеси. По величине D можно судить об уровне "шума" в используемых в анализе спектральных данных, в частности, о спектральных проявлениях компонентов смеси, не учтенных при постановке задачи. По определению $D = R/(N_{\rm f} - N_{\rm C})$, где R – квадрат евклидовой нормы невязки $\|Sc - S_{\Sigma}\|^2$, $N_{\rm C}$ – число компонентов в смеси, а $N_{\rm f}$ – число частот, для которых заданы спектры. Результаты модельных расчетов показали, что величины $D^{1/2}$ и уровень "шума" в спектре в широком диапазоне значений δ_s связаны между собой близкой к линейной зависимостью (рис. 4). Это дает возможность при решении конкретных задач оценивать уровень "шума" и належность выполненного анализа. Так. например, если добавить в исходную смесь некоторый компонент 5 с относительной долей 10% и с постоянным во времени спектром, то решение задачи в исходной гипотезе о присутствии только четырех компонентов приводит к увеличению дисперсии на 8%, что отвечает (рис. 4) увеличению уровня "шума" δ_S приблизительно на 7%. Это величина близка по значению к доле компонента 5 (10%).



Рис. 3. Трехмерная гистограмма распределения значений концентрации компонента 1.

Таким образом, с высокой степенью уверенности можно утверждать, что возможные компоненты смеси, не учтенные в исходной гипотезе, имеют концентрации на уровне, не превышающем величину, отвечающую дисперсии полученного решения *D*. Этот параметр в совокупности с заданной при постановке задачи требуемой точностью получаемого решения характеризует корректность как сформулированной исходно гипотезы, так и результата количественного анализа.

Если полученное решение не удовлетворяет требуемому уровню точности, то исходная гипотеза о составе смеси должна быть скорректирована и решение повторено для этого случая. Для коррекции гипотезы можно использовать не только опыт исследователя и знание природы исследуемого эксперимента, но и определенные в результате решения различия исходных и полученных спектральных данных для смеси и многомерные гистограммы.

Приведенные результаты модельных расчетов служат иллюстрацией того, как применение безэталонных методов спектрального анализа позволяет решать задачу определения концентрационного состава смесей веществ по данным многомерной спектроскопии. Так как всегда присутствуют обусловленные различными причинами экспериментальные и теоретические "погрешности", то необходимо определять не только наиболее вероятные значения концентраций компонентов смеси, но и погрешности полученного решения. Следовательно, постановка обратной задачи спектрального анализа и ее решение должны обязательно включать этап варьирования используемых спектральных данных случайным образом в определенных, физически обусловленных постановкой задачи пределах, строить соответствующие гистограммы распределения искомых величин концентраций и по ним определять наиболее вероятные значения и их возможный разброс (погрешность). В заключение еще раз подчеркнем ту мысль, что только сочетание методов теоретической спектроскопии, техники измерений и математических методов позволяет, в принципе, решать задачи о концентрационном составе смесей веществ по спектральным данным, причем даже для случая одиночного измерения. По мнению авторов перспективный и единственный путь в этом направлении – применение безэталонных методов спектрального анализа. Таким образом, вычислительные методы теории спектров должны являться тем фундаментом, на котором только и можно создавать необходимые спектро-аналитические методики. Заметим, что можно построить и безэталонные хемометрические методы, ес-



Рис. 4. Взаимосвязь дисперсии на единицу веса *D* и уровня "шума" δ_{S} .

ли в качестве "обучающих" наборов использовать теоретически сгенерированные спектры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Porter G.* Flash photolysis and spectroscopy. A new method for the study of free radical reactions // Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 1950. V. 200. № 1061. P. 284.
- Чибисов А.К. Применение импульсного фотовозбуждения для исследования триплетных состояний органических веществ // Успехи химии. 1970. Т. 39. № 10. С. 1886. (*Chibisov A.K.* Application of flash photolysis in the study of the triplet state of organic substances // Russ. Chem. Rev. 1970. V. 39. № 10. P. 891.)
- 3. *Bensasson V., Land E.J., Truscott T.G.* Flash Photolysis and Pulse Radiolysis. Contributions to the Chemistry of Biology and Medicine. Oxford: Pergamon Press, 1983. 272 p.
- Lloyd J.B.F. Synchronized excitation of fluorescence emission spectra // Nature-Phys. Sci. 1971. V. 231. № 20. P. 64.
- Andrade-Eiroa A., de-Armas G., Estela J.M., Cerdà V. Critical approach to synchronous spectrofluorimetry. I // Trends Anal. Chem. 2010. V. 29. № 8. P. 885.
- Andrade-Eiroa A., de-Armas G., Estela J.M., Cerdà V. Critical approach to synchronous spectrofluorimetry. II // Trends Anal. Chem. 2010. V. 29. № 8. P. 902.
- Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. М.: Мир, 1968. 672 с. (*Calvert J.G., Pitts J.N.* Photochemistry. New York: John Wiley & Sons, 1966. 899 p.)
- Чибисов А.К. Перенос электрона в фотохимических реакциях // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 7. С. 1169. (*Chibisov A.K.* Electron transfer in photochemical reactions // Russ. Chem. Rev. 1981. V. 50. № 7. Р. 615.)
- Turro N.J., Ramamurthy V., Scaiano J.C. Principles of Molecular Photochemistry. An Introduction. Mill Valley: University Science Books, 2009. 530 p.

- 10. *Brereton R.G.* Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant. Chichester: Wiley, 2003. 489 p.
- 11. *Родионова О.Е., Померанцев А.Л.* Хемометрика: достижения и перспективы // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 4. С. 302. (*Rodionova O.Y., Pomerantsev A.L.* Chemometrics: Achievements and prospects // Russ. Chem. Rev. 2006. V. 75. № 4. Р. 271.)
- 12. *Lavine B., Workman J.* Chemometrics // Anal. Chem. 2008. V. 80. № 12. P. 4519.
- Kumar N., Bansal A., Sarma G.S., Rawal R.K. Chemometrics tools used in analytical chemistry: An overview // Talanta. 2014. V. 123. P. 186.
- Eriksson L., Trygg J., Wold S. A chemometrics toolbox based on projections and latent variables // J. Chemom. 2014. V. 28. № 5. P. 332.
- 15. Szymańska E., Gerretzen J., Engel J., Geurts B., Blanchet L., Buydens L.M.C. Chemometrics and qualitative analysis have a vibrant relationship // Trends Anal. Chem. 2015. V. 69. P. 34.
- Sánchez F.C., Van den Bogaert B., Rutan S.C., Massart D.L. Multivariate peak purity approaches // Chemom. Intell. Lab. Syst. 1996. V. 34. № 2. P. 139.
- 17. *Naes T., Isakson T., Fearn T., Davies T.* A User-friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification. Christerer: Wiley, 2002. 344 p.
- Jiang J.H., Liang Y., Ozaki Y. Principles and methodologies in self-modeling curve resolution // Chemom. Intell. Lab. Syst. 2004. V. 71. № 1. P. 1.
- 19. *Flaten G.R., Grung B., Kvalheim O.M.* A method for validation of reference sets in SIMCA modelling // Chemom. Intell. Lab. Syst. 2004. V. 72. № 1. P. 101.
- 20. Монахова Ю.Б., Муштакова С.П., Колесникова С.С., Грибов Л.А. Спектро-хемометрическое и квантовохимическое изучение системы вода-ацетонитрил // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 1. С. 56. (Monakhova Yu.B., Mushtakova S.P., Kolesnikova S.S., Gribov L.A. Spectral-chemometric and quantumchemical study of the water-acetonitrile system // J. Analyt. Chem. 2011. V. 66. № 1. Р. 53.)
- Монахова Ю.Б., Астахов С.А., Муштакова С.П., Грибов Л.А. Методы декомпозиции спектров различной природы в анализе смесей сложного состава // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 4. С. 361. (Monakhova Yu.B., Astakhov S.A., Mushtakova S.P., Gribov L.A. Methods of the decomposition of spectra of various origin in the analysis of complex mixtures // J. Analyt. Chem. 2011. V. 66. № 4. Р. 351.)
- Грибов Л.А. Безэталонный количественный молекулярный анализ объектов окружающей среды по ИК спектрам // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50. № 6. С. 589.
- Gribov L.A., Elyashberg M.E., Karasev Yu.Z. Quantitative molecular analysis by infrared spectrometry without standard materials // Anal. Chim. Acta. 1995. V. 316. P. 217.
- Грибов Л.А., Баранов В.И., Эляшбере М.Е. Безэталонный молекулярный спектральный анализ. Теоретические основы. М.: URSS, 2002. 317 с.
- 25. Elyashberg M.E., Gribov L.A., Karasev Yu.Z., Martirosian E.R. Quantitative analysis of organic mixtures

without any calibration // Anal. Chim. Acta. 1997. V. 353. P. 105.

- 26. Грибов Л.А., Сиделов Д.И., Маслов И.В. Ab initio расчеты абсолютных интенсивностей полос поглощения в инфракрасных спектрах и метод бутстрепа в количественном анализе индивидуальных веществ и малокомпонентных смесей на основе математических эталонов // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. № 7. С. 706. (Gribov L.A., Sidelov D.I., Maslov I.V. Ab initio calculations of the absolute intensities of absorption bands in infrared spectra and the bootstrap method in the quantitative analysis of individual substances and low-component mixtures using mathematical standards // J. Analyt. Chem. 1998. V. 53. № 7. Р. 621.)
- 27. Баранов В.И., Грибов Л.А. О возможности анализа вещества методами спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой областях без использования образцов стандартного состава // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 4. С. 350. (Baranov V.I., Gribov L.A. On the possibility of analyzing substances by spectroscopy techniques in ultraviolet and visible regions without using standard composition samples // J. Analyt. Chem. 1999. V. 54. № 4. Р. 307.)
- Баранов В.И., Завалий М.В., Грибов Л.А. Моделирование и расчет динамики спектров с учетом изомеризации сложных молекул // Журн. прикл. спектроск. 2003. Т. 70. № 5. С. 628. (Baranov V.I., Zavalii M.V., Gribov L.A. Modeling and calculation of the dynamics of spectra with allowance for isomerization of complex molecules // J. Appl. Spectrosc. 2003. V. 70. № 5. Р. 713.)
- 29. Баранов В.И., Завалий М.В., Грибов Л.А. Моделирование процессов изомеризации сложных молекул и их спектров с временным разрешением // Журн. прикл. спектроск. 2004. Т. 71. № 3. С. 295. (*Ba*ranov V.I., Zavalii M.V., Gribov L.A. Simulation of the processes of isomerization of complex molecules and of their spectra with time resolution // J. Appl. Spectrosc. 2004. V. 71. № 3. Р. 320.)
- 30. Грибов Л.А., Дементьев В.А., Завалий М.В., Баранов В.И. Компьютерное моделирование изомеризации сложных молекул с использованием суперкомпьютера типа MBC 1000 // Журн. структ. химии. 2005. Т. 46. № 2. С. 303. (*Gribov L.A., Dement'ev V.A., Zavalii M.V., Baranov V.I.* Computer modeling of complex molecule isomerization using supercomputer of MBC 1000 type // J. Struct. Chem. 2005. V. 46. № 2. Р. 295.)
- 31. Грибов Л.А., Баранов В.И. Дополнительность теории молекулярных спектров и эксперимента как база безэталонных количественных анализов веществ // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 5. С. 463. (Gribov L.A., Baranov V.I. Complementarity of experiment and the theory of molecular spectra as a basis for standard-free quantitative substance analyses // J. Analyt. Chem. 2009. V. 64. № 5. Р. 445.)
- Немодрук А.А, Безрогова Е.В. Фотохимические реакции в аналитической химии. М.: Химия, 1972. 167 с.
- Додин Е.И. Фотохимический анализ. М.: Металлургия, 1979. 174 с.

- 34. Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г. Регуляризирующие алгоритмы и априорная информация. М.: Наука, 1983. 200 с.
- 35. Грибов Л.А. Определение гистограмм концентрационного состава смесей веществ спектральными методами // Журн. прикл. спектроск. 2014. Т. 81. № 2. С. 292. (*Gribov L.A.* Obtaining concentration histograms of mixtures by spectral methods // J. Appl. Spectrosc. 2014. V. 81. № 2. Р. 288.
- 36. *Efron B., Tibshirani R.J.* An Introduction to the Bootstrap. Boca Raton: CRC Press, 1993. 456 c.
- 37. Баранов В.И., Грибов Л.А., Михайлов И.В., Потешная Н.И. О возможности априорных количественных предсказаний квантовых выходов фотохимических реакций // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. № 2. С. 103. (Baranov V.I., Gribov L.A., Mikhailov I.V., Poteshnaya N.I. On the possibility of a priori quantitative prediction of the quantum yield of a photochemical reaction // High Energy Chem. 2015. V. 49. № 2. Р. 96.)
- 38. Грибов Л.А., Дементьев В.А. От теории спектров к безэталонному анализу молекулярных объектов // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 5. С. 469. (Gribov L.A., Dement'ev V.A. From theory of spectra to standardless analysis of molecular objects // J. Analyt. Chem. 2012. V. 67. № 5. Р. 414.)
- 39. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Алгоритм определения абсолютных концентраций в смеси веществ по спектральным данным без использования образцов стандартного состава // Журн. прикл. спектроск. 2012. Т. 79. № 2. С. 338. (Gribov L.A., Dement'ev V.A. Algorithm for determining the concentrations of substances from spectral data without using standard samples of known composition // J. Appl. Spectrosc. 2012. V. 79. № 2. Р. 317.)
- 40. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Алгоритм определения состава смеси веществ при наличии примесей // Журн. прикл. спектроск. 2012. Т. 79. № 5. С. 846. (Gribov L.A., Dement'ev V.A. Algorithm for determining the composition of a mixture of substances in the pres-

ence of impurities // J. Appl. Spectrosc. 2012. V. 79. N_{0} 5. P. 843.)

- 41. Грибов Л.А., Михайлов И.В., Прокофьева Н.И. Степенные полиномы и задача количественного анализа смесей // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 9. С. 933. (Gribov L.A., Mikhailov I.V., Prokof eva N.I. Polynomials and the problem of the quantitative analysis of mixtures // J. Analyt. Chem. 2015. V. 70. № 9. Р. 1062.)
- 42. Баранов В.И., Грибов Л.А., Михайлов И.В. О возможности безэталонного молекулярного спектрального анализа смесей в условиях фотохимических превращений молекул // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 5. С. 335. (Baranov V.I., Gribov L.A., Mikhailov I.V. The feasibility of standardless molecular spectral analysis of mixtures under conditions of photochemical transformations of molecules // High Energy Chem. 2016. V. 50. № 5. Р. 317.)
- 43. Грибов Л.А., Баранов В.И., Михайлов И.В. Определение концентрационного состава смесей веществ и продуктов химических превращений методами многомерной спектроскопии // Журн. прикл. спектроск. 2016. Т. 83. № 6. С. 964. (*Gribov L.A., Baranov V.I., Mikhailov I.V.* Determination of the quantitative composition of mixtures of substances and chemical reaction products by multidimensional spectroscopy // J. Appl. Spectrosc. 2016. V. 83. № 6. Р. 1012.)
- 44. Астахов С.А., Баранов В.И., Грибов Л.А. О безэталонном анализе многокомпонентных смесей веществ методами вибронной спектроскопии с временным разрешением // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 7. С. 703. (Astakhov S.A., Baranov V.I., Gribov L.A. Standardless analysis of multicomponent mixtures of substances by time-resolved vibronic spectroscopy // J. Analyt. Chem. 2001. V. 56. № 7. Р. 625.)
- 45. Astakhov S.A., Baranov V.I., Gribov L.A. Standardless spectrochemical analysis and direct simulations of time-resolved vibronic spectra of polyatomic molecules, isomers and mixtures // J. Mol. Struct. 2003. V. 655. № 1. P. 97.